

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2002 年 1 月 3 日 (03.01.2002)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/00784 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C08L 33/06, 71/02, (72) 発明者; および  
C08K 3/10, 5/07, 5/17, 9/02 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 郝建強 (HAO, Jianqiang) [CN/JP]; 〒193-0941 東京都八王子市狭間町1456番地 株式会社 スリーボンド内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/05370
- (22) 国際出願日: 2001 年 6 月 22 日 (22.06.2001) (74) 代理人: 弁理士 小栗昌平, 外(OGURI, Shohei et al.) ; 〒107-6028 東京都港区赤坂一丁目12番32号 アーク森ビル28階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (30) 優先権データ:  
特願2000-193927 2000 年 6 月 28 日 (28.06.2000) JP  
特願2000-193928 2000 年 6 月 28 日 (28.06.2000) JP  
特願 2000-310046 2000 年 10 月 11 日 (11.10.2000) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 スリーボンド (THREE BOND CO., LTD.) [JP/JP]; 〒193-0941 東京都八王子市狭間町1456番地 Tokyo (JP). (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許

[続葉有]

(54) Title: COLD-SETTING COMPOSITION

(54) 発明の名称: 室温硬化性組成物

(57) Abstract: A cold-setting composition which comprises: (A) a polymeric ingredient comprising a copolymer (A1) which has silicon atoms having a hydrolyzable functional group and in which the molecular chain consists substantially of (a) units of an alkyl (meth)acrylate having a C<sub>1-8</sub> alkyl group and (b) units of an alkyl (meth)acrylate having a C<sub>10-30</sub> alkyl group; (B) a catalyst for moisture curing; and (C) any of the following (C1) to (C3): (C1) a metal salt hydrate, (C2) a combination of (C2a) a primary amine compound and (C2b) a compound having a carbonyl group, and (C3) an inorganic filler surface-treated with a silicic acid salt. The cold-setting composition is excellent in rapid-setting properties, curability in inner parts, and working efficiency.

(57) 要約:

本発明は、(A) 加水分解性官能基含有ケイ素を有し、分子鎖が実質的に (a) 炭素数 1 ～ 8 のアルキル基を有する (メタ) アクリル酸アルキルエステル単量体単位及び (b) 炭素数 10 ～ 30 のアルキル基を有する (メタ) アクリル酸アルキルエステル単量体単位からなる共重合体 (A1) を含有する重合体成分、(B) 湿気硬化触媒、及び (C) 下記 (C1) ～ (C3) のいずれか: (C1) 金属塩の水和物; (C2) 第一級アミン化合物 (C2a) 及びカルボニル基を有する化合物 (C2b); (C3) 珪酸塩で表面処理した無機充填材、を含有する室温硬化性組成物である。本発明の室温硬化性組成物は、速硬化性、深部硬化性及び作業性に優れている。



(AI, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 *PCT* ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

## 明 細 書

### 室温硬化性組成物

#### <技術分野>

本発明は、加水分解性官能基と結合したケイ素を含有する室温硬化性組成物に関し、深部硬化性に優れ、自動車及び建築用のシール材、工業用シール材、接着剤、コーティング材、電気電子用の封止材あるいはポッティング材、または万能接着剤などとして有用である室温硬化性組成物に関する。

#### <背景技術>

空気中の湿気で化学反応を起こすことにより重合するシリコーン組成物は公知であり、シール材、接着剤、コーティング材、ポッティング材に使用されている。シリコーン組成物は加水分解性官能基を有するケイ素原子が空気中の湿気によりシロキサン結合する。このため接着剤を塗布した後、空気中にさらすことにより硬化するため、加熱や光照射などのエネルギーが不要であり、環境面、コスト面などからも有利である。

シリコーン組成物はシロキサン結合によるケイ素の重合体であり、耐熱性や柔軟性に優れるが、硬化物がポーラスである、イオン物質により侵されやすい、など接着剤やシール材の適用箇所によっては適さないことも多い。

一方、加水分解性官能基を含有するケイ素を末端に持つオキシアルキレン重合体、あるいは加水分解性官能基を含有するケイ素を末端に持つ（メタ）アクリル酸エステル共重合体などのいわゆる変成シリコーンもまた湿気硬化性樹脂として利用されている。特に、上記組成の変成シリコーンは接着性に優れているなどの利点がある。

一液型の室温硬化性変成シリコーン組成物は、湿気の下で速硬化性、接着性が良好であるが、接着面積が大きい場合や、被着体の湿気透過性が悪い場合は被着体内部が硬化するまでかなり時間がかかったり、湿気が到達せず硬化

しないこともあるという問題点がある。また、ポッティング材として使用する時、深部の硬化に時間がかかる。一方、二液型の室温硬化性変成シリコーン組成物は、速硬化性が良好であるばかりでなく深部の硬化も速いが、二つの液を混合する割合が1：1でないために計量が難しく、自動混合機等への適合が困難である。また、アミンとケトンの脱水反応を利用した二液変成シリコーン組成物が考えられるが、揮発性のアミン及びケトンを用いているため、作業環境への悪影響を及ぼすばかりでなく、施工時アミン及びケトンの揮発により生成する水分量が変わってくるため、硬化速度ばらつきの原因となる。

そこで、本発明の目的は、良好な速硬化性と深部硬化性を兼ね備えた室温硬化性変成シリコーン組成物を提供することにある。

本発明の他の目的は、揮発性有機物を含まないことを更なる特徴とする室温硬化性変成シリコーン組成物を提供することにある。

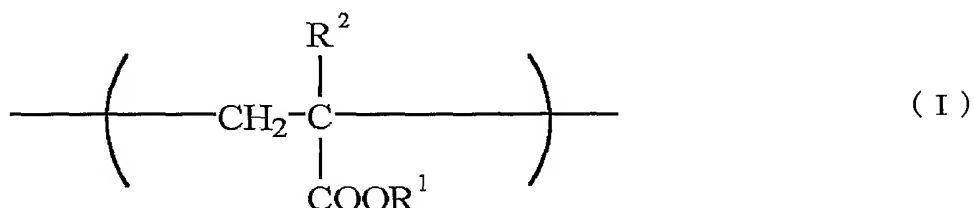
#### <発明の開示>

本発明者は、上記問題を解決するために鋭意検討した結果、本発明の上記目的が、(A)加水分解性官能基含有ケイ素を有し、分子鎖が実質的に(a)炭素数1～8のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位及び(b)炭素数10～30のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位からなる共重合体(A1)を含有する重合体成分、(B)湿気硬化触媒、及び(C)下記(C1)～(C3)のいずれか：(C1)金属塩の水和物；(C2)第一級アミン化合物(C2a)及びカルボニル基を有する化合物(C2b)；(C3)珪酸塩で表面処理した無機充填材、を含有する室温硬化性組成物を提供することにより解決されることを見出し、本発明を完成した。また、1つの好ましい態様として、前記(A)成分にさらに、加水分解性官能基含有ケイ素を有するオキシアルキレン重合体(A2)を添加すると、さらに優れた室温硬化性組成物を得ることができる。

#### <発明を実施するための最良の形態>

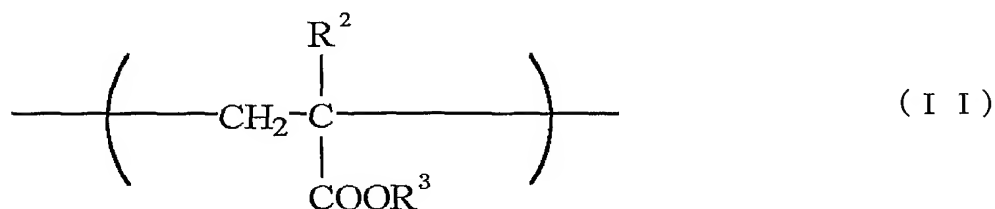
以下、本発明について詳細に説明する。

本発明に用いる（Ａ）成分は、加水分解性官能基含有ケイ素を持ち、前記単量体単位（ａ）及び（ｂ）で構成される（メタ）アクリル共重合体（以下、共重合体（Ａ１）という）からなる。共重合体（Ａ１）を構成する、炭素数１～８のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体単位（ａ）は、下記一般式（Ｉ）で表わされる。



（式中、 $\text{R}^1$ は炭素数１～８のアルキル基、 $\text{R}^2$ は水素原子またはメチル基を示す。）

また共重合体（Ａ１）を構成する、炭素数１０以上のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体単位（ｂ）は、下記一般式（ＩＩ）で表わされる。



（式中、 $\text{R}^2$ は前記に同じ、 $\text{R}^3$ は炭素数１０以上のアルキル基を示す。）

前記一般式（Ｉ）中の $\text{R}^1$ としては、たとえばメチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基、２-エチルヘキシル基などの炭素数１～８、好ましくは１～４、さらに好ましくは１～２のアルキル基があげられる。なお、 $\text{R}^1$ のアルキル基は各単位構造間で同一でもよいし、異なってもよい。

前記一般式（ＩＩ）中の $\text{R}^3$ としては、たとえばラウリル基、トリデシル基、

セチル基、ステアリル基、炭素数22のアルキル基、ベヘニル基などの炭素数10以上、通常は10～30、好ましくは10～20の長鎖のアルキル基があげられる。なお、 $R^3$ のアルキル基は $R^1$ の場合と同様、各単位構造間で同一でもよいし、異なってもよい。たとえば炭素数12と13との混合物のように、2種以上混合したものであってもよい。

共重合体(A1)の分子鎖は実質的に単量体単位(a)および(b)からなるが、ここでいう実質的とは共重合体(A1)中に存在する単量体単位(a)および(b)の合計が50重量%を超えることを意味する。単量体単位(a)および(b)の合計は好ましくは70重量%以上である。また単量体単位(a)と単量体単位(b)の存在比は重量比で95:5～40:60が好ましく、90:10～60:40がさらに好ましい。

共重合体(A1)に含有されていてもよい(a)および(b)以外の単量体単位としては、たとえばアクリル酸、メタクリル酸などのアクリル酸；アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミドなどのアミド基、クリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートなどのエポキシ基、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、アミノエチルビニルエーテルなどのアミノ基を含む単量体；その他アクリロニトリル、イミノールメタクリレート、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、アルキルビニルエーテル、塩化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、エチレンなどに基因する単量体単位があげられる。共重合体(A1)は、数平均分子量で500～100,000のものが取扱いの容易さの点から好ましい。

共重合体(A1)は、単量体単位(a)及び(b)からなる(メタ)アクリル共重合体に加水分解性官能基含有ケイ素が結合されたものである。加水分解性官能基含有ケイ素はシロキサン結合を形成して架橋しうるものであり、加水分解基と結合されたケイ素官能基である。これはよく知られた官能基であり、室温においても架橋し得ることができるという特徴を有する。この加水分解性官能基の具体例は、ハロゲン原子、水素原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、

ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基などがあげられる。これらのうちでも加水分解性のマイルドさの点からメトキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基が好ましい。

加水分解性官能基含有ケイ素が持つ加水分解性官能基はケイ素 1 つあたり 2 個が好ましい。共重合体 (A 1) 中の加水分解性官能基含有ケイ素の個数は充分な硬化性を得る点から平均 1 個以上あればよいが、1.1 個以上、特に 1.5 個以上が好ましく、またみかけ上反応性シリコーン官能基 1 個当りの数平均分子量が 300 ~ 4000 になるように存在することが好ましい。

本発明に用いる、単量体単位 (a) 及び (b) からなる (メタ) アクリル共重合体は、ビニル重合、たとえばラジカル反応によるビニル重合により、一般式 (I) および (I I) で表わされる単位を与える単量体を通常の溶液重合法や塊重合法などにより重合させることにより得られる。反応は前記単量体および要すればラジカル開始剤などを、好ましくは数平均分子量 500 ~ 100,000 の共重合体を得るために必要に応じて n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタンのごとき連鎖移動剤を加えて 50 ~ 150 °C で反応させる。溶剤は、使用してもよく、しなくてもよいが、使用する場合はエーテル類、炭化水素類、酢酸エステル類のごとき非反応性の溶剤の使用が好ましい。

前記 (メタ) アクリル共重合体に加水分解性官能基含有ケイ素を導入する方法としては種々のものがあるが、たとえば、重合性不飽和結合と反応性シリコーン官能基を有する化合物 (たとえば  $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3$ ) を、一般式 (I) および (I I) で表わされる単位を与える単量体に添加して共重合する方法、重合性不飽和結合および反応性官能基を有する化合物 (たとえばアクリル酸) を一般式 (I) および (I I) で表わされる単位を与える単量体に添加して共重合させ、そののち生成した共重合体を加水分解性官能基および反応性官能基と反応しうる官能基を有する化合物 (たとえばイソシアネート基と  $-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  基を有する化合物) と反応させる方法などがあげられる。製造方法の詳細は特開昭 63-112642 号公報に記載されている。

更に (A) 成分は、前記共重合体 (A 1) の他に、加水分解性官能基含有ケ

イ素を有するオキシアルキレン重合体 (A 2) を含んでもよい。オキシアルキレン重合体は主鎖を構成するオキシアルキレン単位が、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 等であるものを挙げることができるが、入手の容易さ、価格の点から特には $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ 単位で主鎖が構成されているものが好ましい。勿論、主鎖を構成するオキシアルキレン単位は、1種類のみでなく2種類以上の単位が混合されて用いられていても良い。

かかるオキシアルキレン単位から成る主鎖の両端への前述した加水分解性官能基含有ケイ素基の導入は、例えば末端にアリル基を有するオキシアルキレン重合体と加水分解性官能基含有ケイ素基を有するヒドロシランとを白金触媒の存在下で付加反応させること等により行うことができる。

本発明で用いる (A) 成分としては例えば、鐘淵化学工業 (株) のMSポリマー、またはMAポリマーなどとして販売されているものが挙げられる。

(B) 成分である湿気硬化触媒としては、金属カルボン酸塩、アルコキシチタンなどの湿気硬化性シリコーンに使用される湿気硬化触媒が挙げられる。例えば、ジブチルスズビストリエトキシシリケート、ジブチルスズジメトキサイド、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジラウレート、ブチルスズトリ-2-エチルヘキソエート、鉛-2-エチルオクトエート、鉄-2-エチルヘキソエート、コバルト-2-エチルヘキソエート、マンガン-2-エチルヘキソエート、亜鉛-2-エチルヘキソエート、カプリル酸第1スズ、ナフテン酸スズ、オレイン酸スズ、ブチル酸スズ、ナフテン酸スズ、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸コバルト、ステアリン酸亜鉛などの有機酸カルボン酸の金属塩；テトラブチルチタネート、テトラ-2-エチルヘキシルチタネート、トリエタノールアミンチタネート、テトラ (イソプロペニルオキシ) チタネートなどの有機チタン酸エステル；オルガノシロキシチタン、 $\beta$ -カルボニルチタンなどの有機チタン化合物；アルコキシアルミニウム化合物；ベンジルトリエチルアンモニウムアセテートなどの第4級アンモニウム塩；酢酸カリウム、酢酸ナトリウム、しゅう酸リチウムなどのアルカリ金属の低級脂肪酸塩；ジメチルヒドロキ

シアミン、ジエチルヒドロキシアミンなどのジアルキルヒドロキシルアミンなどが挙げられる。これらの中ではジブチルスズジメトキシサイド、ジブチルスズビスアセチルアセトナートなどのキレート化合物は室温硬化触媒としての活性が高く、硬化性組成物の硬化速度が速くなるのでより好ましい。これらの硬化触媒は、単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

これらの湿気硬化触媒の使用量は、室温硬化性組成物の総重量100部に対して0.01～10部、特に0.1～5部が好ましい(本明細書中で用いる「部」は全て「重量部」を意味する)。湿気硬化触媒の配合量が少な過ぎると、得られる樹脂組成物の硬化速度が遅くなり、一方多過ぎると、得られる硬化物の引張特性等の物性が低下するばかりでなく、経済的にも不利益であり、いずれも好ましくない。

本発明の(C1)成分は水または水分源として作用する金属塩の水和物である。この成分は、室温硬化性組成物の縮合硬化時に必要な水分の供給源として作用し、架橋構造の形成を促進するものである。金属塩の水和物は通常市販されているものを広く用いることができ、例えばアルカリ土類金属塩の水和物、その他の金属塩の水和物等が挙げられる。具体的には、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{AlNa}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaS}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{KNaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}_4(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaH}_2\text{PO}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot$

$12\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

これらの中でも、アルカリ金属塩の水和物及びアルカリ土類金属塩の水和物が好ましく、具体的には $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、等が挙げられる。これらの中に、特に、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は安価で、入手が容易であり、微粉体として市販されており、室温硬化性組成物のフィラー、かつ、水分源として望ましい。

この(C1)成分の水または金属塩の水和物の配合量は、(A)成分100部に対して0.1～200部程度が好ましく、1～100部が更に好ましい。水または金属塩の水和物の配合量がこの範囲を下回ると硬化速度が遅くなることがある。一方、水または金属塩の水和物の配合量がこの範囲を上回ると硬化物物性や接着性を低下させることがある。上記金属塩の水和物は1種類のみで使用しても良いし、2種類以上混合して使用しても良い。

(C2a)成分である第一級アミン化合物は、例えば、アルキルアミン類、シクロアルキルアミン類、ジアミン類、アルケニルアミン類、アリールアミン類、アミノ変成シラン、アミノ変成シロキサンおよびその部分加水分解物等である。

アルキルアミン類としては、例えば、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン等；シクロアルキルアミン類としては、例えば、シクロペンチルアミン、シクロヘキシルアミン等；ジアミン類としては、例えば、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等が挙げられる。

アルケニルアミン類としては、例えば、ビニルアミン、アリールアミン等が挙げられる。アリールアミン類としては、例えば、アニリン等が挙げられる。ア

ミノ変成シランとしては、例えば、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- $\beta$ -アミノエチル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- $\beta$ -アミノエチル- $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。アミノ変成シロキサンとしては、例えば、 $\gamma$ -アミノプロピルペンタメチルジシロキサン、 $\gamma$ -アミノプロピルヘプタメチルテトラシクロシロキサン、1, 2-ジ( $\gamma$ -アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、1- $\gamma$ -アミノプロピル-2, 3-イソプロピルヘキサメチルテトラシクロシロキサン、 $\alpha$ ,  $\omega$ -トリメチルシロキシポリ( $\gamma$ -アミノプロピルメチル)シロキサン、 $\alpha$ ,  $\omega$ -トリメチルシロキシポリ[N- $\beta$ -(アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルメチル]シロキサン等が挙げられる。

これら第一級アミン化合物の中でより好ましいものは、ブチルアミン、シクロヘキシアミン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン及び $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシランである。(C 2 a) 成分の配合量は(A)成分100部に対し0.1 ~ 20部が好ましく、より好ましくは1 ~ 10部である。この第一級アミン化合物(C 2 a)が少なすぎると、組成物の十分な深部硬化性が得られない。また、多すぎると硬化物から該(C 2 a)成分が溶出して環境汚染等が起こり、また、得られる硬化物の引張り強さが低下する等の不利が生じる。

(C 2 b) 成分のカルボニル基を有する化合物としては、単一カルボニル基を含む飽和単環式化合物、2個のカルボニル基を含む飽和単環式化合物、単一カルボニル基を含む不飽和単環式化合物、2個のカルボニル基を含む不飽和単環式化合物、1つまたは2つのカルボニル基を含み、一方の環が芳香環である二環式化合物、飽和脂肪族ケトン、不飽和脂肪族ケトン、脂肪族及び炭素環または複素環の混合ケトンがあげられる。

単一カルボニル基を含む飽和単環式化合物としてはシクロブタノン、シクロペンタノン、2-メチルシクロペンタノン、3-メチルシクロペンタノン、2-メチル-2-カルボキシメチルシクロペンタノン、2, 2-ジメチルシクロ

ペンタノン、2-(2-オクテニル)-シクロペンタノン、2-(3, 7-ジメチル-2, 6-オクタジエニル)シクロペンタノン、2-シクロペンチリデンシクロペンタノン、2-ベンジリデンシクロペンタノン、2-[(p-クロロ)ベンジリデン]シクロペンタノン、2-メチル-2-カルボキシメチル-5-[(p-クロロ)ベンジリデン]シクロペンタノン、2, 4-ジメチルシクロペンタノン、2, 5-ジメチルシクロペンタノン、3, 4-ジメチルシクロペンタノン、2, 2, 4-トリメチルシクロペンタノン、5-メチル-2-(1-メチルエチリデン)-シクロヘキサノン、6-ケトプロスタグランジンE 1、メチルエステルプロスタグランジンE 2、プロスタグランジンD 2、シクロヘキサノン、3-メチルシクロヘキサノン、4-n-ペンチルシクロヘキサノン、2-ベンジリデンシクロヘキサノン、2-(N, N-ジメチルアミノ)シクロヘキサノン、3, 5-ジメチルシクロヘキサノン、ジヒドロカルボン、シクロヘプタノン、シクロオクタノン、シクロヘプタデカノンがあげられる。

2個のカルボニル基を含む飽和単環式化合物としては1, 3-シクロペンタンジオン、2-アリル-2-メチル-1, 3-シクロペンタンジオン、3, 3-ジメチル1, 2-シクロペンタンジオン、3, 4-ジメチル-1, 2-シクロペンタンジオン、1, 2-シクロヘキサジオン、1, 3-シクロヘキサジオン、1, 4-シクロヘキサジオン、1, 2-シクロヘプタンジオンがあげられる。

単一カルボニル基を含む不飽和単環式化合物としては、2-シクロペンテノン、3-メチル-2-シクロペンテノン、4, 4-ジメチル-2-シクロペンテノン、2-ペンチル-2-シクロペンテノン、3-エトキシ-2-シクロペンテノン、2-ヒドロキシ-3-エチル-2-シクロペンテノン、プロスタグランジンJ 2、ジャスモン、2-ヒドロキシ-3, 4-ジメチル-2-シクロペンテノン、15-オキソプロスタグランジンE 2、2-エトキシ-2-シクロヘキセノン、3-ブromo-2-シクロヘキセノン、カルボン、8-ヒドロキシカルボタンアセトン、2-メチル-5-(1-メチルエテニル)-2-シクロヘキセノン、3, 5, 5-トリメチル-2-シクロヘキセノン、アブシシン

酸のメチルエステル、2-ヒドロキシ-3-メチル-6-(1-メチルエチル)-2-シクロヘキセノン、5-シクロヘキサデセノンが挙げられる。

2個のカルボニル基を含む不飽和単環式化合物は2-シクロペンテン-1, 4-ジオン、4-ヒドロキシ-5-メチル-4-シクロペンテン-1, 3-ジオン；

1つまたは2つのカルボニル基を含む飽和二環式化合物、例えば、カンフル-ノルカンフル、3-ブromokanフル、2, 3-ボルナンジオン、1-デカロン、2-デカロン、N-(エトキシカルボニル)ノルトロピノンが挙げられる。

1つまたは2つのカルボニル基を含み、一方の環が芳香環である二環式化合物は例えば、2-インダノン、2-メチル-1-インダノン、4-メチル-1-インダノン、4-メトキシ-1-インダノン、6-メトキシ-1-インダノン、4-ヒドロキシ-1-インダノン、5-ブrom-1-インダノン、1, 3-インンジオン、1-テトラロン、2-テトラロン、4-メチル-1-テトラロン、5, 7-ジメチル-1-テトラロン、5-メトキシ-1-テトラロン、6, 7-ジメトキシ-1-テトラロン、5-ヒドロキシ-1-テトラロン、レボブノロール (Levobunolol) が挙げられる。

飽和脂肪族ケトンとしては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、2-ペンタノン、3-ペンタノン、2-カルボキシメチル-3-ペンタノン、2-ヘキサノン、3-ヘキサノン、5-メチル-2-ヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、2-オクタノン、3-オクタノン、ジイソブチルケトン、5-メチル-2-オクタノン、2-ノナノン、2, 6, 8-トリメチル-4-ノナノン、1, 3-ジヒドロキシ-2-プロパノン、ジアセトンアルコール、トリアセトンジアルコール、4-メトキシ-4-メチル-2-ペンタノンが挙げられる。

不飽和脂肪族ケトンとしてはメシチルオキサイド、3-ブテン-2-オン、4-メチル4-ペンテン-2-オン、脂肪族ジケトン、2, 3-ペンタンジオン、2, 3-ヘキサンジオン、3, 4-ヘキサンジオン、4-メチル-2, 3-ペンタンジオン、3, 4-ヘプタンジオン、5-メチル-2, 3-ヘキサンジオン

ン、2, 3-オクタンジオン、4, 5-オクタンジオン、2, 5-ジメチルー3, 4-ヘキサンジオン、5-メチルー3, 4-ヘプタンジオン、6-メチルー3, 4-ヘプタンジオン、1-フェニルー1, 2-プロパンジオン、2, 4-ペンタンジオン、2, 4-ヘキサンジオン、2, 4-ヘプタンジオン、1-フェニルー1, 3-ブタンジオン、1-フェニルー1, 3-ペンタンジオン、1, 3-ジフェニルー1, 3-プロパンジオン、1-フェニルー2, 4-ペンタンジオン、2, 5-ヘキサンジオン、3, 4-ジメチルー2, 5-ヘキサンジオン、3, 3, 4, 4-テトラメチルー2, 5-ヘキサンジオン、2, 5-ヘプタンジオン、3, 6-オクタンジオン、6-メチルー2, 5-ヘプタンジオン、2, 5-デカンジオン、2, 5-ドデカンジオン、1, 4-ジフェニルー1, 4-ブタンジオンが挙げられる。

脂肪族及び炭素環または複素環の混合ケトンとしてはアセトフェノン、プロピオフェノン、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、アセチルピラジン、2-アセチルピリジン、3-アセチルピリジン、4-アセチルピリジン、2-アセチルピロール、2-アセチルー1-テトラロンが挙げられる。

(C 2 b) 成分の配合量は、(A) 成分100部に対して0.1~20部程度が好ましく、1~10部が更に好ましい。(C 2 b) 成分の配合量がこの範囲を下回ると硬化速度が遅くなることがある。この範囲を上回ると硬化物物性や接着性を低下させることがある。上記のカルボニル基を有する化合物は1種類のみで使用しても良いし、2種類以上混合して使用しても良い。

本発明の(C 3) 成分は珪酸塩で表面処理した無機充填材である。無機充填材の例として挙げられるものは炭酸カルシウム、炭酸亜鉛、塩化亜鉛、二酸化チタン、酸化アルミニウム、煙霧室シリカ、沈降性シリカ、石英粉末、炭素粉末、タルク、ベントナイト、酸化亜鉛、炭酸マグネシウム、アスベスト、ガラス繊維、炭素繊維、熔融石英ガラス等が挙げられる。

珪酸塩は二酸化珪素と金属酸化物からなる塩であり、具体的には珪酸ナトリウム、ケイ酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、珪酸カリウム、珪酸カルシウムナトリウム、珪酸鉄、珪酸コバルト、珪酸バリウム、珪酸

マンガンなどが挙げられる。

珪酸塩で表面処理した無機充填材は、粒子表面にシラノール官能基が多数存在しており、シラノール縮合触媒の存在下で変性シリコーンの加水分解基と反応することができる。粒子表面シラノール官能基の数は配合時から常に一定であり、攪拌の条件や反応温度などに依存しない。例えば、湿気硬化性樹脂を内部から促進する方法としてアミン化合物とケトン化合物を混合して水分を発生する方法があるが、この方法は二液組成物に起こる反応により水を発生させてその水により加水分解基の反応を促進するものであり、諸条件により硬化速度のばらつきが発生しやすい。それに比べ、本発明の組成物は安定した硬化促進効果を得ることができる。

表面処理の方法としては公知の方法でよい。また、これらの無機充填材は、例えば、土屋カオリン工業（株）製のMSK-K等として市販されている。

この（C3）成分である珪酸塩で表面処理した無機充填材の配合量は、（A）成分100部に対して0.1～300部程度が好ましく、1～200部が更に好ましい。珪酸塩で表面処理した無機充填材の配合量がこの範囲を下回ると硬化速度が遅くなることがある。一方、珪酸塩で表面処理した無機充填材の配合量がこの範囲を上回ると硬化物物性や接着性を低下させることがある。

本発明の組成物にはさらに硬化促進剤や密着付与剤を添加することが好ましい。これらの例はγ-（2-アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノシラン類、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のメルカプトシラン類、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のエポキシシラン類等のシランカップリング剤が挙げられ、これらの1種もしくは2種以上が好適に用いられる。

これらの硬化促進剤及び密着付与剤の使用量は、室温硬化性組成物の総重量100部に対して0.01～10部、特に0.1～5部が好ましい。硬化促進剤及び密着付与剤の配合量が少な過ぎると、硬化速度を促進することがない。一方多過ぎると、得られる硬化物の伸び等の物性が低下するばかりでなく、経

済的にも不利益であり、いずれも好ましくない。

上記（Ａ）～（Ｃ）の必須成分に加え、必要に応じて、補強材、繊維質充填剤、耐油性向上剤、耐熱性向上剤、耐寒性向上剤、顔料、染料等の着色剤、チクソトロピー剤、脱水剤、防錆剤、接着性向上剤、耐油接着性向上剤、溶剤、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、難燃性付与剤、界面活性剤等を添加してもよい。これらは所要の物性に応じて適宜の量添加される。補強材としては、例えば、ヒュームドシリカ、焼成シリカ、沈降シリカ、粉碎シリカ、熔融シリカ、石英粉末；珪藻土；酸化鉄、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化バリウム、酸化マグネシウム；沈降性炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム；炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛；ろう石クレー、カオリンクレー、焼成クレー；カーボンブラック等が挙げられる。

（Ｃ）成分として（Ｃ１）あるいは（Ｃ３）を用いた場合、本発明の組成物は、例えば（Ａ）及び（Ｃ）成分を含有する第一剤と、（Ａ）および（Ｂ）成分を含有する第二剤として別々に梱包して二液型の硬化性組成物（キット）として調製することが好ましい。使用に際しては第一剤と第二剤とを混合する。これら第一剤と第二剤の混合により、架橋反応が起こり硬化してゴム弾性体となる。第一剤は上記した（Ａ）、（Ｂ）成分の所定量、さらに必要に応じて添加される、適量のその他の配合剤を乾燥雰囲気中で均一に混合して得られる。また、第二剤は上記した（Ａ）、（Ｃ）成分の所定量、さらに必要に応じて添加される、適量のその他の配合剤を乾燥雰囲気中で均一に混合して得られる。

一方、（Ｃ）成分として（Ｃ２ａ）及び（Ｃ２ｂ）を用いた場合、例えば（Ａ）及び（Ｃ２ａ）成分を含有する第一剤と、（Ａ）および（Ｃ２ｂ）成分を含有する第二剤として別々に梱包して二液型の硬化性組成物（キット）として調製することが好ましい。使用に際しては第一剤と第二剤とを混合する。これら第一剤と第二剤の混合により、架橋反応が起こり硬化してゴム弾性体となる。第一剤は上記した（Ａ）、（Ｃ２ａ）成分の所定量、さらに必要に応じて添加される、適量のその他の配合剤を乾燥雰囲気中で均一に混合して得られる。また、第二剤は上記した（Ａ）、（Ｃ２ｂ）成分の所定量、さらに必要に応じて添加される、

適量のその他の配合剤を乾燥雰囲気中で均一に混合して得られる。

### <実施例>

次に、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例により限定されない。以下の実施例の記載において、部はいずれも重量部を示す。

#### 合成例 1 : (A) 成分の製造

アクリル酸ブチル 63 . 5 g 、メタクリル酸メチル 389 g 、メタクリル酸ステアリル 117 g 、TSMA (γ-メタクリロキシプロピルジメトキシメチルシラン) 30 . 5 g 、AIBN (アゾビスイソブチロニトリル) 12 . 0 g 、キシレン 255 g を混合・攪拌し、均一に溶解させた。該混合物 30 g を攪拌機及び冷却管付の 200 ml 4 口フラスコに入れ、窒素ガスを通じながら油浴で 80 °C に加熱した。数分後重合が始まり発熱したが、その発熱が穏やかになってから、滴下ロートを用いて残りの混合液を 3 時間かけて徐々に滴下して重合をさせた。発熱が認められなくなった時点で重合を終了した。数平均分子量は 9700 、重合転化率 99 %、樹脂固形分 70 %であった。これを合成物 a とした。

#### 実施例 1-1 ~ 1-4

(A) 成分として、合成物 a あるいは鐘淵化学工業社 MA440 を用いた。MA440 は炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を有する (メタ) アクリル酸アルキルエステル単量体単位と、炭素数 10 ~ 30 のアルキル基を有する (メタ) アクリル酸アルキルエステル単量体単位とからなる共重合体でありかつ、分子末端にアルコキシシリル基を有するものと、加水分解性官能基を有するケイ素を有するオキシアルキレン重合体の混合物である。(A) 成分 100 部に γ-アミノプロピルトリメトキシシラン 3 部 (日本ユニカー社の A-1110)、ジブチルスズジメトキサイド 2 部 (三共有機社の SCAT-27)、炭酸カルシウム 70 部を無水の状態で混合、真空脱泡し、第一剤を調製した。別途、該第一剤の調

製に用いたものと同じMA 4 4 0 室温硬化性変成シリコーン 1 0 0 部に、石膏 ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 7 5 部を無水の状態で混合、真空脱泡し、第二剤を調製した。

#### 実施例 2-1 ~ 2-4

(A) 成分として、合成物 a あるいは鐘淵化学工業社MA 4 4 0を用いた。MA 4 4 0は炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を有する (メタ) アクリル酸アルキルエステル単量体単位と、炭素数 1 0 ~ 3 0 のアルキル基を有する (メタ) アクリル酸アルキルエステル単量体単位とからなる共重合体でありかつ、分子末端にアルコキシシリル基を有するものと、加水分解性官能基を有するケイ素を有するオキシアルキレン重合体の混合物である。1 0 0 部の (A) 成分に  $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン 3 部 (日本ユニカー社の A-1 1 1 0)、ジブチルスズジメトキサイド 3 部 (三共有機社の SCAT-2 7)、炭酸カルシウム 7 0 部を無水の状態で混合、真空脱泡し、第一剤を調製した。別途、該第一剤の調製に用いたものと同じMA 4 4 0 室温硬化性変成シリコーン 1 0 0 部に、シクロヘキサノン 2 部、炭酸カルシウム 7 4 部を無水の状態で混合、真空脱泡し、第二剤を調製した。

#### 実施例 3-1 ~ 3-4

(A) 成分として、合成物 a あるいは鐘淵化学工業社MA 4 4 0を用いた。MA 4 4 0は炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を有する (メタ) アクリル酸アルキルエステル単量体単位と、炭素数 1 0 ~ 3 0 のアルキル基を有する (メタ) アクリル酸アルキルエステル単量体単位とからなる共重合体でありかつ、分子末端にアルコキシシリル基を有するものと、加水分解性官能基を有するケイ素を有するオキシアルキレン重合体の混合物である。(A)成分 1 0 0 部に  $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン 3 部 (日本ユニカー社の A-1 1 1 0)、ジブチルスズジメトキサイド 2 部 (三共有機社の SCAT-2 7)、炭酸カルシウム 7 0 部を無水の状態で混合、真空脱泡し、第一剤を調製した。別途、該第一剤の調

製に用いたものと同じMA 4 4 0 室温硬化性変成シリコーン 1 0 0 部に、珪酸塩で表面処理した炭酸カルシウム（MSK-K：土屋カオリン工業社製）、7 5 部を無水の状態で混合、真空脱泡し、第二剤を調製した。

#### 比較例 1 ～ 3

MA 4 4 0 室温硬化性変成シリコーン 1 0 0 部にγ-アミノプロピルトリメトキシシラン 3 部、ジブチルスズジメトキサイド 3 部あるいは 2 部、炭酸カルシウム 7 0 部を無水の状態で混合、真空脱泡し、一液湿気硬化型組成物を調製した。

ゴム物性の評価試験：各実施例および比較例の組成物を 2 mm のスペーサーを挟んだ 2 枚のテフロンシート間で、2 3℃で 7 日間放置し、硬化させてゴム弾性体とした後、ゴム物性を調べた。なお、ゴム物性の評価試験において硬化ゴムの引張強度、伸び率および硬さは J I S K 6 3 0 1 に基づいて測定した。

実施例 1 - 1 ～ 1 - 4 の配合例及びゴム物性の結果は表 1 に示す。

実施例 2 - 1 ～ 2 - 4 の配合例及びゴム物性の結果は表 2 に示す。

実施例 3 - 1 ～ 3 - 4 の配合例及びゴム物性の結果は表 3 に示す。

表 1

		実施例 1-1	実施例 1-2	実施例 1-3	実施例 1-4	比較例 1
第一剤	合成物 a	100				
	MA440		100	100	100	100
	A-1110	3	3	3		3
	SCAT-27	2	2	2	2	2
	炭酸カルシウム	70	70	70	70	70
第二剤	合成物 a	100				
	MA440		100	100	100	
	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	75	75	40	40	
	炭酸カルシウム			35	29	
	A-1110				3	
ゴム物性	引張り強さ (MPa)	4.2	5.2	5.5	5.4	測定不能
	伸び率 (%)	280	270	290	285	測定不能
	硬さ	A48	A40	A44	A43	測定不能

表 2

		実施例 2-1	実施例 2-2	実施例 2-3	実施例 2-4	比較例 2
第一剤	合成物 a	100				
	MA440		100	100	100	100
	A-1110	3	3		3	3
	ブチルアミン			3	3	
	SCAT-27	3	3	3	3	3
	炭酸カルシウム	70	70	70	70	70
第二剤	合成物 a	100				
	MA440		100	100	100	
	シクロヘキサノン	2	2	2	2	
	炭酸カルシウム	74	74	74	77	76
ゴム物性	引張り強さ (MPa)	4.2	5.0	4.8	5.5	測定不能
	伸び率 (%)	280	275	295	290	測定不能
	硬さ	A48	A41	A41	A44	測定不能

表 3

		実施例 3-1	実施例 3-2	実施例 3-3	実施例 3-4	比較例 3
第一剤	合成物 a	100				
	MA440		100	100	100	100
	A-1110	3	3	3		3
	SCAT-27	2	2	2	2	2
	炭酸カルシウム	70	70	70	70	70
第二剤	MA440	100	100	100	100	
	MSK-K	75	75	40	69	
	炭酸カルシウム			30		75
	A-1110				3	
ゴム物性	引張り強さ (MPa)	8.3	7.1	6.5	7.0	未硬化
	伸び率 (%)	140	240	297	236	未硬化
	硬さ	A66	A51	A44	A52	未硬化

＜産業上の利用可能性＞

本発明の組成物は、速硬化性および深部硬化性に優れている。さらに、二液型の組成物として調製した場合には、混合する二液の容量比または重量比を 1 : 1 とすることができるので計量し易く、自動混合機等に適合するなど実用性に優れている。

## 請 求 の 範 囲

1. (A) 加水分解性官能基含有ケイ素を有し、分子鎖が実質的に (a) 炭素数 1 ～ 8 のアルキル基を有する (メタ) アクリル酸アルキルエステル単量体単位及び (b) 炭素数 10 ～ 30 のアルキル基を有する (メタ) アクリル酸アルキルエステル単量体単位からなる共重合体(A 1)を含有する重合体成分、  
(B) 湿気硬化触媒、及び  
(C) 下記 (C 1) ～ (C 3) のいずれか：  
    (C 1) 金属塩の水和物；  
    (C 2) 第一級アミン化合物 (C 2 a) 及びカルボニル基を有する化合物 (C 2 b)；  
    (C 3) 珪酸塩で表面処理した無機充填材、  
を含有する室温硬化性組成物。
2. 前記 (A) 成分がさらに、加水分解性官能基含有ケイ素を有するオキシアルキレン重合体 (A 2) を含有する、請求の範囲第 1 項に記載の室温硬化性組成物。
3. 前記 (C) 成分が金属塩の水和物 (C 1) である、請求の範囲第 1 項または第 2 項に記載の室温硬化性組成物。
4. 前記組成物が前記 (A) 成分と (B) 成分を含有する第一剤、及び前記 (A) 成分と (C) 成分を含有する第二剤からなる、請求の範囲第 3 項に記載の室温硬化性組成物。
5. 前記 (C) 成分が珪酸塩で表面処理した無機充填材 (C 3) である、請求の範囲第 1 項または第 2 項に記載の室温硬化性組成物。

6. 前記組成物が前記（A）成分と（B）成分を含有する第一剤、及び前記（A）成分と（C）成分を含有する第二剤からなる、請求の範囲第5項に記載の室温硬化性組成物。

7. 前記（C）成分が第一級アミン化合物（C 2 a）及びカルボニル基を有する化合物（C 2 b）からなる、請求の範囲第1項または第2項に記載の室温硬化性組成物。

8. 前記組成物が前記（A）成分と（C 2 a）成分を含有する第一剤、及び前記（A）成分と（C 2 b）成分を含有する第二剤からなる、請求の範囲第7項に記載の室温硬化性組成物。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/05370

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> C08L33/06, C08L71/02, C08K3/10, C08K5/07, C08K5/17, C08K9/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C08L33/06-33/12, C08L71/02, C08K3/10-3/38, C08K5/07-5/08, C08K5/17-5/18, C08K9/02, C09D133/06-133/12, C09D171/02, C09J133/06-133/12, C09J171/02, C09K3/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CAS ONLINE, WPI/L

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	EP 265929 A2 (Kanegafuchi Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 04 May, 1988 (04.05.88), Claims; page 10, lines 29 to 33 & JP 63-112642 A & US 5109064 A & AU 8780451 A & CA 1335014 C	1-4, 7, 8 5, 6
Y	EP 839872 A2 (Kaneka Corporation), 06 May, 1998 (06.05.98), Claims; page 7, lines 10 to 26 & JP 10-182991 A & JP 10-182992 A & JP 10-204303 A & JP 10-205013 A & US 6025445 A & CA 2219765 A	1-4
Y	JP 2-185565 A (Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd.), 19 July, 1990 (19.07.90), Claims; page 2, upper left column, line 15 to upper right column, line 3 (Family: none)	1-4
Y	JP 7-3160 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 06 January, 1995 (06.01.95), Claims; Par. Nos. [0018] to [0021] (Family: none)	1, 2, 7, 8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not  
considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing  
date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is  
cited to establish the publication date of another citation or other  
special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other  
means

"P" document published prior to the international filing date but later  
than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or  
priority date and not in conflict with the application but cited to  
understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered novel or cannot be considered to involve an inventive  
step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered to involve an inventive step when the document is  
combined with one or more other such documents, such  
combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
17 August, 2001 (17.08.01)

Date of mailing of the international search report  
28 August, 2001 (28.08.01)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/05370

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-310723 A (Shinto Paint Co., Ltd.), 09 November, 1999 (09.11.99), Claims; Par. No. [0011] (Family: none)	1, 2, 7, 8
Y A	EP 520426 A1 (Kanegafuchi Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 30 December, 1992 (30.12.92), Claims; page 5, lines 44 to 58; page 6, lines 16 to 28 & JP 5-1225 A & US 5648427 A	4, 8 6
A	JP 11-293130 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 26 October, 1999 (26.10.99), Claims; Par. Nos. [0032], [0048] (Family: none)	1-8
A	JP 8-143850 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 04 June, 1996 (04.06.96), Claims; Par. No. [0013] (Family: none)	1-8
A	JP 6-322219 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 22 November, 1994 (22.11.94), Claims; Par. No. [0021] (Family: none)	1-8

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. <sup>7</sup> C08L33/06, C08L71/02, C08K3/10, C08K5/07, C08K5/17, C08K9/02

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. <sup>7</sup> C08L33/06-33/12, C08L71/02, C08K3/10-3/38, C08K5/07-5/08, C08K5/17-5/18, C08K9/02  
C09D133/06-133/12, C09D171/02, C09J133/06-133/12, C09J171/02, C09K3/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE, WPI/L

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	EP 265929 A2 (KANEGAFUCHI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 4. 5月. 1988 (04. 05. 88), クレーム, 第10頁第29-33行&JP 63-112642 A &US 5109064 A&AU 8780451 A &CA 1335014 C	1-4, 7, 8 5, 6
Y	EP 839872 A2 (KANEKA CORPORATION) 6. 5月. 19 98 (06. 05. 98), クレーム, 第7頁第10-26行 &JP 10-182991 A&JP 10-182992 A &JP 10-204303 A&JP 10-205013 A	1-4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17. 08. 01

国際調査報告の発送日

28.08.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

関 政立

4 J 8619

電話番号 03-3581-1101 内線 3455



C (続き): 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	&US 6025445 A&CA 2219765 A	
Y	JP 2-185565 A (鐘淵化学工業株式会社) 19. 7 月. 1990 (19. 07. 90) 特許請求の範囲, 第2頁左上欄 第15行-右上欄第3行 (ファミリーなし)	1-4
Y	JP 7-3160 A (信越化学工業株式会社) 6. 1月. 19 95 (06. 01. 95), 特許請求の範囲, 【0018】-【0 021】 (ファミリーなし)	1, 2, 7, 8
Y	JP 11-310723 A (神東塗料株式会社) 9. 11月. 1999 (09. 11. 99), 特許請求の範囲, 【0011】 (ファミリーなし)	1, 2, 7, 8
Y A	EP 520426 A1 (KANEGAFUCHI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 30. 12月. 1992 (30. 12. 92), クレー ム, 第5頁第44行-第58行、第6頁第16行-第28行 &JP 5-1225 A&US 5648427 A	4, 8 6
A	JP 11-293130 A (横浜ゴム株式会社) 26. 10 月. 1999 (26. 10. 99), 特許請求の範囲, 【003 2】, 【0048】 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 8-143850 A (積水化学工業株式会社) 4. 6月. 1996 (04. 06. 96), 特許請求の範囲, 【0013】 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 6-322219 A (積水化学工業株式会社) 22. 11 月. 1994 (22. 11. 94), 特許請求の範囲, 【002 1】 (ファミリーなし)	1-8